

Process and reactive solution for producing a patina

Publication number: EP0943701

Publication date: 1999-09-22

Inventor: PRIGGEMEYER SONJA DR (DE); PRIGGEMEYER STEFAN DR (DE); HOVELING STEFAN (DE)

Applicant: KM EUROPA METAL AG (DE)

Classification:

- international: **C23C22/63; C23C22/05;** (IPC1-7): C23C22/52; C23C22/68

- european: C23C22/63

Application number: EP19990102955 19990213

Priority number(s): DE19981009904 19980307

Also published as:



US6176905 (B1)

DE19809904 (A1)

Cited documents:



US3497401

US5160381

WO9735046

JP9067681

JP55110780

more >>

Report a data error here

Abstract of **EP0943701**

A patina is produced on a copper article using a reactive aqueous solution of copper salts and inorganic acid salts. A patina is produced on the surface of a copper or copper alloy article by cleaning the surface, applying an aqueous solution of copper salts and salts of inorganic acids and then drying while protecting against the weather. An Independent claim is also included for a reactive solution used in the above process and comprising an aqueous solution of copper salts and inorganic acid salts, preferably together with a wetting agent and a thickener.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 943 701 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(51) Int. Cl.⁸: **C23C 22/52, C23C 22/68**

(21) Anmeldenummer: 99102955.4

(22) Anmeldetag: 13.02.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.03.1998 DE 19809904

(71) Anmelder: **KM Europa Metal AG**
49074 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder:
• Priggemeyer, Sonja Dr.
49134 Wallenhorst (DE)
• Priggemeyer, Stefan Dr.
49134 Wallenhorst (DE)
• Hovelling, Stefan
49078 Osnabrück (DE)

(54) Verfahren und Reaktionslösung zur Erzeugung einer Patina

(57) Die Ausbildung natürlicher grüner Patina dauert je nach Umwelteinflüssen viele Jahre. Durch Anwendung einer Reaktionslösung bestehend aus einer wässrigen Lösung von Kupfersalzen und Salzen anorganischer Säuren auf einer voroxidierten oder schon teilweise patinierten Kupferoberfläche kann direkt an der Baustelle aber auch werkseitig eine Patinaschicht auf Kupfergegenständen erzeugt werden. Insbesondere für voroxidierte oder schon teilweise patinierte Kupferoberflächen ist die Reaktionslösung gut geeignet. Auch Kupferoberflächen, die nicht vollständig grün patiniert sind oder beschädigt wurden, erhalten mit der Reaktionslösung eine gleichmäßige Patina. Durch den Zusatz von Netzmitteln oder Verdickern kann die Reaktionslösung in ihrer Konsistenz verändert und auf die jeweiligen Einsatzerfordernisse abgestimmt werden. Die Reaktionslösung ist mittels Pinsel, Rolle oder Sprühaggregat auftragbar und kann bei Raumtemperatur aufbewahrt und verarbeitet werden.

EP 0 943 701 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Reaktionslösung zur Erzeugung einer Patina auf Oberflächen von Gegenständen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung.

[0002] An der Luft bildet sich auf Kupferoberflächen eine dünne grüne Schutzschicht aus basischen Kupferverbindungen. Diese wird Patina genannt. Die Ausbildung natürlicher Patina dauert je nach Umwelteinflüssen manchmal mehrere Jahrzehnte. Das künstliche Patinieren, beispielsweise durch Auftragen löslicher Kupfersalze oder von Ammoniumsalzen, dient zur Nachahmung dieser sich oft erst in langen Zeiträumen bildenden natürlichen Patina. Bei imitiert Patina werden basische Kupferverbindungen als Farbpigmente mit organischen oder anorganischen Filmbildnern auf eine Kupferoberfläche aufgetragen.

[0003] Die bekannten Reaktionslösungen bringen jedoch nicht immer den gewünschten Erfolg hinsichtlich Schichtqualität und Färbung. Auch ist teilweise ihre Handhabung und Lagerung aufwendig. Sie sind daher für den industriellen Einsatz zur werkseitigen Erzeugung einer Patina oder beim Einsatz auf der Baustelle nur bedingt geeignet. Auch besteht bei der Verwendung einiger dieser Reaktionslösungen auf voroddierten oder schon teilweise patinierten Kupferoberflächen, beispielsweise zu Reparaturzwecken von beschädigter Patina, die Gefahr einer ungleichmäßigen Schichtausbildung und Färbung.

[0004] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung einer mechanisch stabilen Patina auf vorzugsweise vorbewitterten Kupferoberflächen zu schaffen, wobei die erzeugte Patina eine reduzierte Kupferlöslichkeit aufweist und wie bei einer natürlichen Patina eine Wechselwirkung mit der Atmosphäre möglich ist. Ferner zielt die Erfindung auf eine verbesserte Reaktionslösung zur Erzeugung einer Patina auf Kupferoberflächen ab, welche zudem einfach in ihrer Handhabung und ihrer Lagerung ist.

[0005] Die Lösung des verfahrensmäßigen Teils der Aufgabe besteht in den Maßnahmen des Anspruchs 1.

[0006] Danach wird auf die Oberfläche eines Kupfergegenstands nach deren Reinigung eine Reaktionslösung bestehend aus einer wässrigen Lösung von Kupfersalzen und Salzen anorganischer Säuren aufgetragen. Der so behandelte Kupfergegenstand wird dann vor Witterungseinflüssen geschützt der Trocknung ausgesetzt.

[0007] Die Trocknung erfolgt üblicherweise an der Luft, bis die Patina vollkommen durchgehärtet ist. Die verfahrensgemäß hergestellte Patina ist mechanisch stabil und weist nur eine geringe Kupferlöslichkeit auf. Die Zeit für die Herstellung der Patina ist vergleichsweise gering.

[0008] Gemäß der Maßnahme des Anspruchs 2 wird die erzeugte Patina mit einer transparenten Schutz-

schicht aus Lack versehen.

[0009] Vorzugsweise kommt hierzu ein Zweikomponentenlack auf Wasserbasis zum Einsatz, welcher Kautschuk enthält. Der Lack ist farblos.

[0010] Vor dem Auftrag wird der Lack mit Härter angesetzt. Das Verhältnis von Härter zu Lack beträgt üblicherweise 1:4. Die Ansetzzeit beträgt maximal 20 min. Der fertig angemischte Lack wird dann vorzugsweise mit einem Spritzgerät auf die Patina aufgetragen.

[0011] Nach der Trockenphase ist der Lack ausgehärtet und kann bewittert werden. Je nach den vorherrschenden Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchte etc.) kann die Trockenphase 15 bis 24 Stunden dauern.

[0012] Die erfindungsgemäß aufgebrachte Lackschicht hat insbesondere folgende Eigenschaften und Vorteile:

- Die Lackschicht ist transparent und matt. Sie verändert nicht die optischen Eigenschaften der darunter liegenden Patina.

- Die Lackschicht kann mit Reinigungslösungen behandelt werden. Dementsprechend können beispielsweise Verunreinigungen wie aufgesprühte Graffiti mit speziellen Reinigungslösungen rückstandsfrei entfernt werden, ohne daß die Patina beschädigt wird.

- Die Lackschicht ist wasserdampfdiffusionsdurchlässig. Hierdurch kann die darunter liegende Patina weiter mit der Atmosphäre in Wechselwirkung treten.

- Die Lackschicht bewirkt eine Verfestigung der darunter liegenden Patinaoberfläche. Patinierte Kupfergegenstände können folglich mechanisch bearbeitet werden, beispielsweise durch Biegen oder Falzen, ohne daß die Patinierung abplatzt.

[0013] Die Lösung des gegenständlichen Teils der Aufgabe besteht nach Anspruch 3 in einer Reaktionslösung, welche aus einer wässrigen Lösung von Kupfersalzen und Salzen anorganischer Säuren besteht.

[0014] Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Reaktionslösung sind in den abhängigen Ansprüchen 4 bis 7 charakterisiert.

[0015] Die erfindungsgemäße Reaktionslösung nutzt die Kombination zweier unterschiedlicher Prinzipien zur Patinabildung. Zum einen enthält die Reaktionslösung reaktive Komponenten in Form von Salzen anorganischer Säuren, die mit den Kupferoxiden der patinierten Oberflächen zu basischen Kupferverbindungen reagieren. Die Geschwindigkeit dieses Reaktionsschrittes hängt von den Bewitterungsbedingungen ab. Ferner enthält die Lösung bereits die sich bei diesen Reaktionen bildenden Kupferverbindungen in Form von Kupfersalzen als eine Art Farbpigmente. Aus diesem Grund

wird unmittelbar nach der Auftragung bereits ein sehr guter Farbeindruck erreicht. Die Nachahmung der ansonsten oft erst in langen Zeiträumen sich bildenden natürlichen Patina geschieht in kurzer Zeit. Durch die anschließende chemische Reaktion erfolgt eine Intensivierung des Farbeindrucks und eine Verfestigung der gesamten Patinaschicht.

[0016] Der beste Erfolg mit der erfindungsgemäßen Reaktionslösung stellt sich ein bei der Anwendung auf einer voroxidierten bzw. schon teilweise patinierten Kupferoberfläche. Aus diesem Grund sollten die Kupfergegenstände eine entsprechende Oberflächenvorbehandlung erhalten. Die Kupferoberfläche kann werkseitig voroxidiert oder vorpatiniert sein. Die Kupferoberfläche kann aber auch eine durch natürliche Bewitterung entstandene Patinaschicht aufweisen. Eine nicht vorbehandelte Kupferoberfläche sollte ca. zwei Monate oder länger der natürlichen Bewitterung ausgesetzt sein.

[0017] Nach einer derartigen Oberflächenvorbehandlung kann die Behandlung mit der erfindungsgemäßen Reaktionslösung erfolgen.

[0018] Durch Anwendung der Reaktionslösung auf einer voroxidierten bzw. schon teilweise patinierten Kupferoberfläche kann direkt vor Ort oder auch werkseitig eine Patinaschicht erzeugt werden. Auch Kupferoberflächen, die nicht vollständig grün patiniert sind oder beschädigte Patinaschichten erhalten bei Anwendung der erfindungsgemäßen Reaktionslösung eine gleichmäßige Patinaschicht. Je nach Zusammensetzung der Reaktionslösung kann die Farbgebung der zu erzeugenden Patina variiert und sonst der jeweiligen Umgebung angepaßt werden.

[0019] Die Verarbeitung und die Handhabung der erfindungsgemäßen Reaktionslösung ist einfach. Der Auftrag auf die Kupferoberflächen kann beispielsweise mittels Pinsel, Rolle oder einer Sprühvorrichtung erfolgen.

[0020] Eine Lagerung der Reaktionslösung ist über einen längeren Zeitraum von mehreren Monaten bei Raumtemperatur möglich, ohne daß Alterungsschäden auftreten.

[0021] Für die in der wässrigen Reaktionslösung verwendeten Kupfersalze sind Kupfer(I)carbonat, Kupfer(II)carbonat, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)sulfat, Kupferacetat, Kupfernitrat oder Mischungen hiervon gut geeignet. Der vorteilhafte Konzentrationsbereich liegt zwischen 5 und 500 g/l.

[0022] Als reaktive Komponente kommt vorzugsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Kaliumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Kaliumsulfat, Kaliumhydrogensulfat oder Mischungen hiervon zum Einsatz. Auch der Konzentrationsbereich dieser Salze anorganischer Säuren liegt vorzugsweise zwischen 5 und 500 g/l.

[0023] Die erfindungsgemäße Reaktionslösung kann

durch den Zusatz von Netzmitteln oder Verdickern in ihrer Konsistenz verändert und auf die jeweiligen Einsatzbedingungen abgestimmt werden. Hierbei kommen Netzmittel, beispielsweise Tenside, und/oder Verdicker bekannter Art zum Einsatz. Sie werden der Reaktionslösung bis zu einem Anteil von 5 % zugesetzt.

[0024] Die erfindungsgemäße Reaktionslösung erzeugt eine hochqualitative Patina aus basischen Kupferverbindungen und ist besonders gut für voroxidierte oder bereits teilweise patinierte Kupferoberflächen geeignet. Die Behandlung kann vor Ort auf der Baustelle oder werkseitig erfolgen. Die Reaktionslösung ist ferner gut für das Ausbessern einer vorhandenen Patina oder einem farblichen Angleich einer Patina geeignet.

[0025] Die Reaktionslösung kann bei Raumtemperatur aufbereitet und verarbeitet werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß eine patinierte Fläche nach der Behandlung mit der Reaktionslösung mindestens 48 Stunden vor Regen geschützt werden sollte.

[0026] Mit besonderem Vorteil kann die derart erzeugte Patinaschicht anschließend zur Vermeidung von Beschädigungen und zur Reduktion der Kupferlöslichkeit mit einer transparenten Schutzschicht überzogen werden. Hierzu kommen wie bereits erwähnt wasserdampfdiffusionsdurchlässige Lacke zur Anwendung, die eine offenporige Schutzschicht erzeugen und so die natürliche Wechselwirkung der Patinaoberfläche mit der Atmosphäre ermöglichen.

[0027] Ein Ausführungsbeispiel der Reaktionslösung und deren Herstellung ist nachfolgend beschrieben:

[0028] Eine wässrige Lösung mit 200 g/l Kupfersulfat wird zunächst mit 200 g/l Natriumcarbonat versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 200 g/l Natriumchlorid zugegeben und nochmals eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend kann die Lösung direkt auf die zu patinierende Oberfläche aufgebracht werden.

[0029] Für die Verarbeitung mit einem Sprühgerät wird ein Netzmittel, beispielsweise ein Tensid, in einer Konzentration von 50 g/l zugesetzt.

[0030] Zum Erhalt einer streichfähigen Lösung wird die Lösung mit einem handelsüblichen Verdicker in einer Konzentration von 50 g/l verdickt.

[0031] Die so hergestellte Reaktionslösung ist bei Raumtemperatur unbeschränkt lagerbar.

[0032] Die Vorgehensweise zur Erzeugung einer Patina auf der Oberfläche eines Kupfergegenstands ist nachfolgend beispielhaft erläutert:

[0033] Üblicherweise weist die zu patinierende Kupferoberfläche eine dunkelbraune Kupferoxidschicht auf, die stellenweise bereits mit Kupfersalzen (Patina) bedeckt ist. Die Oberfläche wird vor dem Patinieren von Fett und lose anhaftendem Schmutz befreit. Die Entfernung von lose anhaftenden Schmutzpartikeln kann unter Verwendung von Wasser und manuellen oder mechanischen Hilfsmitteln erfolgen.

[0034] Die auf der Oberfläche verbleibenden Kupfer-

oxide und bereits vorhandene Patina werden nicht entfernt. Vorteilhafterweise erfolgt die Behandlung der Kupfergegenstände bei einer trockenen Witterung, gegebenenfalls muß die zu patinierende Oberfläche durch geeignete Abdeckungen vor Niederschlag geschützt werden.

[0035] Nach dem Abtrocknen der gereinigten Oberflächen werden die Flächen abgeklebt, die nicht patiniert werden sollen. Danach wird die bereits fertig ange-setzte Reaktionslösung aufgeschüttet bzw. -gerührt und aufgetragen. Als besonders geeignet hat sich hierzu ein Sprüngerät erwiesen. Je nach Leistung des verwendeten Sprüngeräts kommen Düsen zwischen 0,2 mm und 0,6 mm Durchmesser zum Einsatz. Zur gleichmäßigen Beschichtung der Oberfläche werden Spritzwinkel von 60° bis 90° als vorteilhaft angesehen. Bei der Behandlung ist darauf zu achten, daß eine Tropfenbildung auf der Oberfläche vermieden wird.

[0036] Falls erforderlich können mehrere Patiniervorgänge durchgeführt werden. Vor jedem weiteren Patiniervorgang ist darauf zu achten, daß die Oberfläche vollständig abgetrocknet ist.

[0037] Nach Erreichen des gewünschten Erscheinungsbilds der Kupferoberfläche wird diese der Trocknung ausgesetzt. Der Trocknungsvorgang sollte möglichst langsam und gleichmäßig erfolgen. Hierdurch wird die Qualität der Patina verbessert. Je nach Witterungsverhältnissen, zweckmäßigerweise jedoch frühestens nach 48 Stunden, kann dann die Schutzschicht aus Lack aufgebracht werden. Auch hierzu empfiehlt sich die Verwendung eines Sprüngeräts, vorzugsweise mit Düsen zwischen 0,2 mm und 0,3 mm Durchmesser, und einem Sprühwinkel von 90°.

[0038] Ein einmaliger Auftrag der Schutzschicht ist ausreichend. Während der Trocknung der Schutzschicht, die je nach Witterungsverhältnissen zwischen 20 Minuten und 24 Stunden betragen kann, sollte der Kupfergegenstand vor Niederschlag geschützt werden.

[0039] Praktische Versuche entsprechend DIN 50 017/KFW bzw. entsprechend DIN 50 917, Teil 1, bei denen mit der erfindungsgemäßen Reaktionslösung behandelte Muster sechs Monate lang bewittert bzw. der natürlichen Witterung ausgesetzt wurden, haben gezeigt, daß keine nennenswerten Veränderungen an der Patina festzustellen ist. Die mit der Reaktionslösung erzeugte Patina weist mithin eine sehr gute Bewitterungsbeständigkeit auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Patina auf der Oberfläche eines Gegenstands aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, wobei die Oberfläche zunächst gereinigt und anschließend auf die Oberfläche eine Reaktionslösung bestehend aus einer wässrigen Lösung von Kupfersalzen und Salzen anorganischer Säuren aufgetragen und dann vor Witterungseinflüssen geschützt der Trocknung

ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Patina eine transparente Lackschicht aufgetragen wird.
3. Reaktionslösung zur Erzeugung einer Patina auf Oberflächen von Gegenständen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung bestehend aus einer wässrigen Lösung von Kupfersalzen und Salzen anorganischer Säuren.
4. Reaktionslösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfersalz in Form von Kupfer(I)carbonat, Kupfer(II)carbonat, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)sulfat, Kupferacetat, Kupfernitrat oder Mischungen hiervon in einer Konzentration zwischen 5 und 500 g/l enthalten ist.
5. Reaktionslösung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Salze anorganischer Säuren in Form von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Kaliumsulfat, Kaliumhydrogensulfat oder Mischungen hiervon in einer Konzentration zwischen 5 und 500 g/l enthalten ist.
6. Reaktionslösung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Netzmittel bis zu einem Anteil von 5 % zugesetzt ist.
7. Reaktionslösung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verdicker bis zu einem Anteil von 5 % zugesetzt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 2955

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 3 497 401 A (HANSON CHARLES KEITH) 24. Februar 1970 * Beispiele 1-4 *	1,3-5	C23C22/52 C23C22/68
X	US 5 160 381 A (GERVAIS JOCELYN) 3. November 1992 * Spalte 3, Zeile 27 - Spalte 3, Zeile 37; Anspruch 1 *	1,3-5	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31. Juli 1997 & JP 09 067681 A (GANTAN BEAUTY KOGYO KK), 11. März 1997 * Zusammenfassung *	1,3	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 173 (C-032), 29. November 1980 & JP 55 110780 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 26. August 1980 * Zusammenfassung *	1,3	
A	WO 97 35046 A (BRUMAGNE JEAN CLAUDE) 25. September 1997 * Anspruch 1 *	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 047 (C-475), 12. Februar 1988 & JP 62 192586 A (YAMAKI KOGYO KK), 24. August 1987 * Zusammenfassung *	1,3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort MÜNCHEN	Abgeschlossen der Recherche 28. Mai 1999	Patent De Anna, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwiegend neues Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung desselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zeitschriftenliteratur	

EPO FORM 1000 (06/98) DE FR

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 2955

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3497401	A	24-02-1978	KEINE	
US 5160381	A	03-11-1992	KEINE	
JP 09067681	A	11-03-1997	KEINE	
JP 55110780	A	26-08-1980	JP 1317977 C	29-05-1986
			JP 68041710 B	18-09-1985
WO 9735046	A	25-09-1997	LU 88726 A	15-03-1997
JP 62192586	A	24-08-1987	JP 1687750 C	11-08-1992
			JP 3048274 B	23-07-1991

EPO FORM 1 Patent

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82